

⑫ 公開特許公報(A)

平1-212775

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月25日

C 23 F 1/20
1/366793-4K
6793-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルミニウムまたはアルミニウム合金の粗面化方法

⑯ 特 願 昭63-36126

⑰ 出 願 昭63(1988)2月18日

⑱ 発 明 者 影 山 政 夫 栃木県真岡市大谷台町8-A-305
 ⑱ 発 明 者 藤 本 口 出 男 栃木県芳賀郡二宮町3-9-4
 ⑱ 発 明 者 大 内 寛 栃木県真岡市大谷台町8 神鋼寮304号
 ⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 福 森 久 夫

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の
粗面化方法

2. 特許請求の範囲

アルミニウムまたはアルミニウム合金をエッチングするに際して、塩素イオンを0.1～10% (以下重量%とする)含有し、pH値が2以下の酸性水溶液中でエッチングした後、pH値が13以上のアルカリ性水溶液中でエッチングすることによりアルミニウムまたはアルミニウム合金表面粗さRaを $0.9\mu\text{m} \leq \text{Ra} \leq 2\mu\text{m}$ とすることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の粗面化方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は日用品、電気部品、建材等の用途に用いられるアルミニウムあるいはアルミニウム合金表面の粗面化に関するものである。

〔従来技術〕

従来よりアルミニウムあるいはアルミニウム合

金表面に陽極酸化処理等を行うに際して、その表面の洗浄および均一な粗面を形成することは、陽極酸化皮膜の仕上り状態を左右する要因となる。

このアルミニウムあるいはアルミニウム合金表面の粗面化技術としては、①酸性溶液、例えば、フッ酸、塩酸溶液による化学エッチング、②アルカリ性溶液、例えば、苛性ソーダによる化学エッチング、③主に塩化物を含む水溶液中での直流電流による交流による電解エッチング等が挙げられる。

上記の各エッチング方法において次のような問題点が挙げられる。酸性溶液による化学エッチングおよび電解エッチングは、アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面の粗面化効果は大きい。エッチング効果が局部的に偏り、アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面の粗面の均一性に欠ける。エッチビットの形状が鋭利で先端部が脱落しやすく、また、エッチング液が残留しやすいために、その後の耐食性を阻害する。アルカリ

水溶液によるエッチングでは均一溶解性に富んでいるために粗面化効果が十分に得られない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、以上説明した従来技術の問題点を解決して、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面粗さ R_a が $0.9\mu\text{m} \leq R_a \leq 2\mu\text{m}$ であり、しかも、均一な粗さであって、表面断面形状は比較的なだらかで粗面の先端（山部）および底部（谷部）が丸みをおびており、したがって、エッチング液の滞留も少なくエッチング後の表面処理性、例えば、陽極酸化処理性に優れたアルミニウムまたはアルミニウム合金の粗面化方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金をエッチングするに際して、塩素イオンを $0.1 \sim 10\%$ （以下重量%とする）を含有し、 pH 値が2以下の酸性水溶液中でエッチングした後、 pH 値が1.3以上のアルカリ性水溶液中でエッチングすることによりアルミニウムまたはア

ルミニウム合金をアルカリ性水溶液中で再度エッチングを行い、均一で適度の粗さのあるエッチビットを形成することに成功した。本発明は、上記したように第1段階のエッチングにより得られたエッチビットを核として、第2段階のエッチングで均一かつ所定の深さのエッチビットを形成し、所望の粗面を得たのである。

一般に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金の表面を化学的にエッチングするにあたり、塩素イオン存在下の酸性水溶液中でエッチングすると、無数のエッチビットが形成される。一方、塩素イオンを含まない酸性溶液中ではアルミニウムの表面は全面均一溶解となる。

本発明は上記の事実に着目、塩素イオンを含んだ酸性溶液を第1段階の溶液として使用しており、塩素イオンの含有量は $0.1 \sim 10\%$ としている。これは塩素イオン濃度が 0.1% 未満ではエッチビット形成効果が十分でなく、 10% を超えて含有されるとエッチング速度が増大し、局部的なエッチングが進行し均一なエッチビットが得

ルミニウム合金表面粗さ R_a を $0.9\mu\text{m} \leq R_a \leq 2\mu\text{m}$ とすることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の粗面化方法に要旨が存在する。

〔作用〕

従来技術において、酸性水溶液による化学エッチングおよび電解エッチングでは粗面化効果は大きい、エッチング効果が局部的に偏るために、均一な粗面が得にくく、ビットの形状も鋭利であり好ましくない。一方、アルカリ性水溶液によるエッチングでは、均一なエッチング面は得られるが、十分な粗面化効果は得られていない。

本発明者等は、上記従来技術や長所と短所とを組み合わせることにより、本発明を完成するに至った。

すなわち、第1段階としてアルミニウムまたはアルミニウム合金を酸性水溶液中でエッチングを行うことにより、アルミニウムまたはアルミニウム合金表面に微細均一なエッチビットを多数形成し、第2段階として、上記アルミニウムまたはア

られないためである。

また、酸性溶液の pH 値を2以下としている。酸性溶液の pH が2を越えると、エッチング速度が遅くなりエッチビットの成長に長時間を要し実用的でないからである。

本発明では、上記の酸性溶液として塩酸および塩素イオンを添加した硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸をはじめ、酢酸、しょう酸等の有機酸が使用可能である。

以上の第1段階のエッチングによって、アルミニウムあるいはアルミニウム合金の表面には均一なエッチビットが形成される。

次に、第2段階として pH 値1.3以上のアルカリ性溶液中でアルミニウムまたはアルミニウム合金をエッチングする。このアルカリ性溶液の pH 値を1.3以上としたのは、 pH 値が1.3未満ではエッチング速度が遅く、かつ、均一なエッチビットが得にくくなるためである。

この第2段階のエッチングで第1段階のエッチングにより得られた均一なエッチビットを核とし

て、均一でかつ所定の深さを有するエッチビットを形成することができる。

以上の工程により得られたアルミニウムあるいはアルミニウム合金の表面粗さ R_a は $0.9\mu m \leq R_a \leq 2\mu m$ である。この粗さにすることにより、従来に比較してアルミニウムあるいはアルミニウム合金表面へのエッチング液の残留のない、陽極酸化処理に適した表面性状とすることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

[実施例]

工業的に作られた純アルミ(JIS H 4000の1100)材、Al-Mg系合金(JIS H 4000の5052)材、ならびにAl-Mn系合金(JIS H 4000の3004)材について、第1表に示す条件でエッチングを行った。その時の表面性状について、定量、半定量的に評価した結果を第2表に示す。

第1表において、No. 1~15は本発明実施

例であり、第1段階の酸性エッチング溶液はそれぞれ以下の通りである。No. 1~4, No. 12~15では、酸性溶液としてHCl水溶液を使用し、No. 5では酸性溶液としてFeCl₂水溶液を使用し、No. 9~10ではHNO₃とNaClとの混合液を使用し、No. 11ではCH₃COOHとNaClの混合液を使用した。

上記の実施例では塩素イオンは0.1~10%の範囲内であり、また、酸性溶液のpH値も2以下である。

第2段階のアルカリエッチング溶液として、No. 1~11, No. 13~15ではNaOH水溶液を使用し、No. 12ではNa₂CO₃水溶液を使用した。

上記アルカリエッチング溶液のpH値はすべて13以上とした。

第1表において、No. 16~23は本発明実施例に対する比較例であり、第1段階の酸性エッチング溶液はそれぞれ以下の通りである。No.

16~17, No. 23は酸性溶液としてHCl溶液を使用している。No. 18は酸性溶液としてH₂SO₄を、No. 19は酸性溶液としてHNO₃を使用しており、塩素イオンは含有されていない。No. 20はNaCl溶液を使用しており、pH値は7.0と中性となっている。No. 21は酸性溶液としてCH₃COOH溶液を使用しており、そのpH値は2.3である。No. 22はNaCl溶液を使用し、電解エッチングを行った。

また、上記の比較例No. 16~22の第2段階のアルカリ水溶液としてNaOH水溶液を使用している。No. 23はアルカリ水溶液としてNa₂CO₃を使用しており、そのpH値は12.8である。

さらに、No. 24~26は従来例であり、No. 24はHCl水溶液を用いたエッチングのみであり、No. 25はNaOH水溶液を用いたエッチングのみを行い、No. 26はNaCl溶液を用いて電解エッチングを行った。

エッチングの対象となる合金は、第2表に示すように、1100合金のO材、5052合金のH34材、3004合金材であるが、5052合金のH34材に対しては、すべてのエッチング溶液によりエッチングを実施した。また、1100合金のO材および3004合金材に関しては、No. 2, No. 5, No. 10およびNo. 24~26のエッチング液によるエッチングを実施した。

なお、第1段階におけるエッチングにおいては、HClやFeCl₂水溶液等、塩素イオンを含む酸性溶液はもちろんのこと、H₂SO₄やHNO₃水溶液のように塩素イオンを含まないものでもNaClが併存することにより塩素イオンを含む酸性溶液と同様な効果が得られる。また、無機酸のみならず、CH₃COOH等の有機酸においてもNaCl併存により同様な効果が得られる。

合金の0材に関しては、No. 2, No. 5, No. 10のエッチング液により得られた表面粗さRaは、それぞれ1.1 μm, 1.3 μm, 1.2 μmであり、ビットが均一に存在しており、その形状は、第1図の(A)に示すように、なだらかな形状となっている。5052合金のH34材ではNo. 1~15の表面粗さRaは、0.9~2 μmの範囲内であり、ビットが均一に存在しており、その形状は第1図(A)に示す形状であった。また、3004合金材に関しては、No. 2, No. 5, No. 10の表面粗さRaは、それぞれ1.5 μm, 2 μm, 1.7 μmであり、ビットが均一に存在している。

上記の実施例に対し、比較例 No. 16~23 では 5052 合金の H34 材をエッチングして表面性状を調べた。No. 16 は塩素含有量が 0.05% と本発明の塩素含有量の範囲以下であり、表面粗さが 0.2 μm と小さい。No. 17 は塩素含有量が 15% であり、本発明の塩素含有量の範囲に比較して多いために、表面粗さが

みであり、1100合金の0材においては粗さは0.7 μ mと小さく、またピットは不均一であり、その形状は第1図(C)に示すような形状である。5052合金のH34材においては、ピットが不均一に存在し、その形状も第1図(B)に示すような形状であった。3004合金においてもピットは不均一に存在した。No. 25はアルカリ性水溶液によるエッチングのみであって、1100合金の0材および5052合金H34材に関しては、表面粗さが小さく、また、ピットも不均一に存在した。3004合金に関しては、表面粗さが小さかった。No. 26は弱酸性水溶液による電解エッチングであり、1100合金の0材、5052合金のH34材に関しては、表面粗さが大きすぎ、また、ピットも不均一に存在し、その形状は第1図(C)に示す形状となった。また、3004合金に関しても表面粗さが大きすぎ、ピットも不均一に存在した。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、均一

2. $8\mu\text{m}$ と大きすぎ、ビットも均一に存在していない。その形状は第1図(C)に示すような形状となっている。No. 18, No. 19は塩素が含まれていないために、表面粗さRaが $0.2\mu\text{m}$ と小さい。No. 20は、pH値が7.0と中性であるため、表面粗さRaが $0.2\mu\text{m}$ と小さい。No. 21は、本発明に規定するpH値と比較して酸性の弱いpH値2.3であり、表面粗さRaが $0.2\mu\text{m}$ と小さい。No. 22は電解エッチングによるものであり、表面粗さRaが $3.0\mu\text{m}$ と大きく、また、ビットも不均一に存在し、その形状は第1図(C)に示すような形状となっている。No. 23はアルカリ性水溶液のpH値が12.8であり、本発明に規定するpHと比較して強いアルカリ性であるために、表面粗さが $1.0\mu\text{m}$ と小さくなっており、またビットも不均一に存在しており、その形状は第1図(B)に示すような形状である。

また、No. 24, No. 25 の従乗例において、No. 24 は酸性水溶液によるエッチングの

で、しかもなだらかな凹凸を有する粗面を形成することができるために、その後の陽極酸化処理に適した表面性状を得ることができる。

第1表

エッチング条件										
No	第1段階酸性水溶液エッチング					第2段階アルカリ性エッチング				
	酸性水溶液			温度	時間	アルカリ性水溶液		温度	時間	備考
		Cl ⁻ 濃度	pH				pH			
1	HCl	1%	1.2	50℃	1分	NaOH 5%	>13.5	60℃	2分	実施例
2	"	5%	<1	25℃	1分	"	"	"	"	"
3	"	7%	<1	"	40秒	"	"	"	"	"
4	"	9.9%	<1	"	20秒	"	"	"	"	"
5	FeCl ₃	8%	1.4	40℃	30秒	"	"	"	"	"
6	H ₂ SO ₄ 10%+NaCl	0.2%	<1	60℃	1分	"	"	"	"	"
7	"	1%	<1	"	"	"	"	"	"	"
8	"	5%	<1	"	30秒	"	"	"	"	"
9	HNO ₃ 10%+NaCl	1%	<1	25℃	1分	"	"	"	"	"
10	"	3%	<1	"	"	"	"	"	"	"
11	CH ₃ COOH 10%+NaCl	5%	1.5	"	2分	"	"	"	"	"
12	HCl	5%	<1	25℃	1分	Na ₂ CO ₃ 10%	13.2	"	5分	"
13	"	"	"	"	"	NaOH 2%	>13.5	"	5分	"
14	"	"	"	"	"	" 8%	"	"	3分	"
15	"	"	"	"	"	" 12%	"	40℃	3分	"
16	HCl	0.05%	1.9	25℃	5分	NaOH 5%	>13.5	60℃	2分	比較例
17	HCl	15%	<1	25℃	20秒	"	"	"	"	"
18	H ₂ SO ₄ 10%	0	<1	40℃	2分	"	"	"	"	"
19	HNO ₃ 30%	0	<1	25℃	2分	"	"	"	"	"
20	NaCl	5%	7.0	60℃	"	"	"	"	"	"
21	CH ₃ COOH 0.5%	0	2.3	25℃	"	"	"	"	"	"
22	NaCl (電解)	5%	7.0	40℃	1分	"	"	"	"	"
23	HCl	"	<1	25℃	1分	Na ₂ CO ₃ 1%	12.8	"	"	"
24	HCl	"	<1	"	"	従来例
25	NaOH 5%	>13.5	60℃	2分	"
26	NaCl電解	5%	7.0	60℃	2分	"

第2表

No	Al合金のエッチング特性								備考
	1100合金の0材			5052合金のH34材			3004合金		
	粗さ (Ra), (μm)	均一性	形状	粗さ (Ra) (μm)	均一性	形状	粗さ (Ra) (μm)	均一性	
1	1.1	○	A	1.0	○	A	1.5	○	実例
2				1.3	○○	A			
3				1.3	○○	A			
4				2.0	○○	A			
5	1.3	○	A	1.8	○○	A	2.0	○	"
6				1.0	○○	A			
7				1.3	○○	A			
8				1.4	○○	A			
9	1.2	○	A	1.5	○○	A	1.7	○	"
10				1.7	○○	A			
11				0.9	○○	A			
12				1.7	○○	A			
13				1.7	○○	A			
14				1.7	○○	A			
15				1.7	○	A			
16				0.2	○	A			比較例
17				2.8	×	C			
18				0.2	○	A			
19				0.2	○○	A			
20				0.2	○○	A			
21				0.2	○○	A			
22				0.2	○	A			
23				3.0	×	C			
24				1.0	×	B			
25				1.0	△	B			
26	0.2	○	A	1.2	△	従来例			
27	2.0	×	C	2.5	×	C	2.4	○	"
28				2.5			2.5	△	"

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)、(B)、(C)は本発明により表面処理を施したアルミニウムあるいはアルミニウム合金の断面形状を示す模式図である。

1—アルミニウムあるいはアルミニウム合金。

第 1 図

